5.293
P ~~30910~~
(1869) 24

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

RECHERCHES

SUR

LES ANILINES CHLORÉES

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

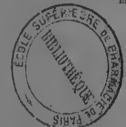
le jeudi 7 janvier 1869

pour obtenir le titre de pharmacien de première classe

PAR

EMILE JUNGFLEISCH

Docteur ès sciences physiques
Vice-président de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques
Membre de la Société chimique
Ex-interne en pharmacie des hôpitaux de Paris



PARIS
CUSSET ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON
1869

P. 5.293 (1869) 24

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

RECHERCHES

SUR

LES ANILINES CHLORÉES

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

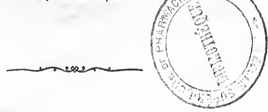
le jeudi 7 janvier 1869

pour obtenir le titre de pharmacien de première classe

PAR

EMILE JUNGFLEISCH

Docteur ès-sciences physiques
Vice-président de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques
Membre de la Société chimique
Ex interne en pharmacie des hôpitaux de Paris



PARIS

CUSSET ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON

63 1869

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Buignet, Professeur titulaire.
Chatin, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM.	Bussy	Chimie inorganique.
	Berthelot	Chimie organique.
	Lecanu	Pharmacie.
	Chevallier	Pharmacie.
	Chatin	Botanique.
	A. Milne Edwards	Zoologie.
	N.	Toxicologie.
	Buignet	Physique.
	Planchon	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Regnauld.
Bouchardat.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE, A MA MÈRE.

A M. BUSSY,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
Directeur de l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES.

Acide phénique pur.
Acide picrique.
Picrate de potasse.
Nitro-benzine.
Aniline.

GALÉNIQUES.

Poudre de digitale.
Extrait alcoolique de digitale.
Teinture alcoolique de digitale.
Teinture éthérée de digitale.
Sirop de digitale.

RECHERCHES

SUR

LES ANILINES CHLORÉES



INTRODUCTION.

Dans un mémoire publié précédemment (1), en décrivant deux séries isomériques de composés chloro-substitués de la benzine, j'ai indiqué l'existence d'un certain nombre d'anilines chlorées et nitrochlorées. Ces anilines dérivent des benzines chlorées que j'ai distinguées de leurs isomères par la lettre A. Leur étude constitue l'objet du présent travail.

Je me propose, d'abord de décrire les composés en question, puis de comparer entre elles leurs propriétés physiques, afin de voir si certaines de ces propriétés varient d'une manière régulière, ainsi que j'ai observé que cela se passe pour les composés chlorés de la benzine, leurs générateurs.

HISTORIQUE.

Erdmann (2), en étudiant l'action du chlore sur l'indigo, produisit le premier un dérivé chloro-substitué de l'aniline.

Il obtint dans cette réaction l'aniline trichlorée, $C^{12}H^4Cl^3Az$, sans pouvoir cependant déterminer sa fonction chimique et la reconnaître pour un dérivé de substitution de l'aniline.

Ce ne fut qu'après les recherches de M. W. Hofmann (3) que l'on posséda des connaissances précises sur quelques-uns de ces corps.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, T. XV, p. 186 (octobre 1868).

(2) *Journal für praktische Chemie,* T. XIX, p. 334, et T. XXV, p. 472.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. LIII, p. 1 (1845).

Les études de M. Hofmann ont porté sur trois composés :

L'aniline monochlorée,

L'aniline bichlorée,

L'aniline trichlorée.

La méthode de préparation qu'il employa pour les deux premiers fut la distillation avec la potasse des dérivés chlorés de l'isatine.

L'isatine monochlorée, $C^{16}H^{4}ClAzO^{4}$, lui fournit ainsi de l'aniline monochlorée, $C^{12}H^{6}ClAz$.

$$C^{16}H^{4}ClAzO^{4} + 4KO,HO = 2\,(2KO,C^{2}O^{4}) + H^{2} + C^{12}H^{6}ClAz.$$

Il décrivit cette aniline monochlorée avec détails en même temps qu'un certain nombre de ses combinaisons salines. La découverte de ce corps avait une grande importance théorique : c'était le premier exemple d'un composé chloro-substitué doué de propriétés alcalines.

Par une réaction analogue, l'isatine bichlorée, $C^{16}H^{3}Cl^{2}AzO^{4}$, donna un corps cristallisé en prismes allongés qui parut être de l'aniline bichlorée, $C^{12}H^{5}Cl^{2}Az$, mais qui ne fut pas étudié davantage.

Quant à l'aniline trichlorée, $C^{12}H^{4}Cl^{3}Az$, M. Hofmann (1) la prépara par un procédé différent : il constata que ce corps se forme en même temps que du phénol trichloré, $C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{2}$, quand on fait agir le chlore sur l'aniline. Il sépara facilement les deux produits par une distillation en présence de la potasse qui retint le phénol à l'état de combinaison.

De l'ensemble du travail que nous citons résulte une observation générale relative à l'influence de la substitution du chlore à l'hydrogène sur l'alcalinité des bases organiques dans lesquelles cette substitution a été opérée : les anilines chlorées sont d'autant moins alcalines qu'elles renferment plus de chlore ; l'aniline trichlorée n'est déjà plus susceptible de se combiner aux acides.

Un peu plus tard, M. Mills (2) et M. Griess (3) ont obtenu une aniline monochlorée identique avec celle de M. Hofmann, par l'ac-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LIII, p. 35 et 57.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXI, p. 281.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXI, p. 265.

tion de la potasse sur l'acétanilide monochlorée, que forme le chlore en réagissant sur l'acétanilide.

Plus récemment, M. Griess (1) a préparé encore la même aniline monochlorée par une voie différente : en réduisant la benzine monochlorée mononitrée (2) qu'il avait obtenue au moyen de la diazonitrobenzine. De plus, par la réduction d'une benzine monochlorée mononitrée isomère de la précédente (paranitrochlorobenzine), il a obtenu une seconde aniline monochlorée (parachloraniline) qui ne peut être confondue avec la première : elle est liquide, tandis que celle-ci est cristallisée.

De même que l'acétanilide monochlorée avait donné une aniline monochlorée par l'action de la potasse, l'acétanilide bichlorée, dans les mêmes conditions, fournit à M. Griess une aniline bichlorée (3).

Telles sont les recherches qui avaient été publiées sur le sujet qui m'occupe, lorsque j'ai commencé mon travail sur les dérivés chlorés de la benzine. A peu près en même temps que je faisais connaître mes premiers résultats (4), M. Sokoloff publiait à Saint-Pétersbourg une note « *Sur le chlorure de phényle* » (5), puis, l'année suivante, une seconde note « *Sur les benzines monochlorées nitrées et leurs produits de réduction* » (6). Après avoir cherché à montrer l'isomérie du chlorure de phényle et de la benzine monochlorée, puis étudié l'action de l'acide nitrique fumant sur ces deux composés, M. Sokoloff était arrivé à cette conclusion que chacun d'eux fournit deux dérivés nitrés isomères, un corps cristallisé et un corps liquide, et que les corps cristallisés étant identiques dans les deux cas, les corps liquides sont isomériques. Le corps cristallisé avait donné par réduction une aniline monochlorée identique avec celle de M. Hoffmann,

---

(1) *Philosophical Transactions* (1864), T. III, p. 702.

(2) Qu'il me soit permis de signaler ici une omission dans mon Mémoire sur les benzines chlorées. Je n'ai pas rapporté la préparation par M. Griess du corps que je viens de citer ; ce corps me paraît identique avec celui que j'ai obtenu par une voie différente et décrit sous le nom de benzine monochlorée mononitrée (α).

(3) *Loc. cit.*

(4) *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), T. IV, p. 2 (9 juin 1865).

(5) *Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg*, T. VIII, p. 539 (15 juin 1865), et *Zeitschrift für Chemie* (1865), p. 601.

(6) *Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg*, T. X, p. 380 (1866), et *Zeitschrift für Chemie* (1865), p. 601.

tandis que les deux corps liquides avaient produit, dans les mêmes conditions, deux autres anilines monochlorées qui furent considérées comme différentes.

Je pense avoir démontré (1) l'identité du chlorure de phényle avec la benzine monochlorée. Si ma démonstration est satisfaisante, les conclusions de M. Sokoloff ne doivent pas être admises, un même corps ne pouvant donner naissance à des composés différents par une même réaction, au moins dans le cas qui nous occupe. De plus, je rappelle ici, pour n'y plus revenir, qu'ayant répété avec des corps purs les expériences que je viens de citer, j'ai toujours trouvé les deux anilines chlorées provenant du chlorure de phényle identiques avec celles qui dérivent de la benzine monochlorée.

En résumé, on connaît actuellement trois anilines monochlorées : l'aniline monochlorée de M. Hofmann, la parachloraniline de M. Griess, et les deux anilines monochlorées liquides de M. Sokoloff, qui ne sont qu'un seul et même corps. Un point important reste à éclaircir : la parachloraniline de M. Griess et l'aniline monochlorée liquide sont-elles des corps différents ou identiques?

Récemment, M. Lesimple (2) ayant repris l'étude de la benzine trichlorée préparée suivant la méthode indiquée par Mitscherlich, en décomposant par la potasse le trichlorure de benzine, $C^{12}H^6Cl^6$, obtint le dérivé nitré $C^{12}H^2Cl^3$ (AzO^4) qu'il transforma en une aniline trichlorée, laquelle fut trouvée identique avec celle d'Erdmann et de M. Hofmann.

Enfin, tout dernièrement, le même chimiste (3), faisant usage des benzines chlorées que j'ai décrites, a préparé une aniline bichlorée et une aniline quadrichlorée. J'ai dit ailleurs (4) que je pense avoir des droits à la priorité de la découverte de ces corps; je laisserai donc maintenant de côté cette question qui n'a qu'un intérêt tout personnel. Dans le cours du présent mémoire, je reviendrai sur les faits annoncés par M. Lesimple, en parlant des composés auxquels ils se rapportent.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, T. XV, p. 246.
(2) *Annales der Chemie und Pharmacie*, T. CXXXVII, p. 122.
(3) *Journal für praktische Chemie*, T. CIII, p. 364.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, T. XV, p. 329.

PRÉPARATION.

Toutes les anilines dont il va être question plus loin ont été obtenues par une méthode uniforme : l'action des agents réducteurs sur les benzines chlorées nitrées de la série A.

Parmi les procédés que j'ai employés pour effectuer la réduction de ces composés et leur transformation en anilines, il en est un qui m'a donné des résultats toujours excellents, et que j'ai pu appliquer à toute la série des corps que j'ai étudiés : c'est celui qu'a fait reconnaître M. Z. Roussin dans ses recherches sur la naphtylamine (1).

Ce procédé est basé sur la production de l'hydrogène naissant au moyen de la grenaille d'étain et de l'acide chlorhydrique. Comme j'ai pu observer en l'appliquant quelques faits nouveaux qui me paraissent avoir un certain intérêt, et comme, je le répète, il m'a servi dans l'universalité des cas, je commencerai par exposer ici ce qui s'y rapporte.

Si à de l'étain en grenailles baigné d'acide chlorhydrique, on ajoute une benzine chlorée nitrée, ou tout autre corps nitré analogue, et si on chauffe légèrement, une réaction se produit bientôt. Suivant les proportions des réactifs en présence, les produits qui se forment alors peuvent être différents.

Si l'étain et l'acide chlorhydrique sont en grand excès sur le composé organique nitré, celui-ci se trouve transformé en un alcali par l'hydrogène naissant que dégagent le métal et l'acide en formant du protochlorure d'étain :

$$6Sn + 6HCl = 6SnCl + 3H^2$$
$$C^{12}H^4Cl(AzO^4) + 3H^2 = C^{12}H^6ClAz + 2H^2O^2$$

Les produits de la réaction sont donc du protochlorure d'étain et le chlorure de l'alcali organique, ou même le composé organique libre, si ses propriétés alcalines sont annulées par la substitution

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, T. LII, p. 796.

chlorée. Le plus souvent, dans le cas des deux chlorures, ceux-ci s'unissent en donnant naissance à un sel double.

Telle est l'interprétation que l'on admet d'ordinaire pour cette réaction ; elle n'est vraie cependant que lorsqu'on fait agir un grand excès de métal et d'acide. Généralement, les choses se passent d'une manière assez différente, ainsi qu'on est amené à le penser en observant ce qui a lieu quand on met l'étain en défaut dans le mélange.

Dans cette condition, la réduction se fait comme précédemment, seulement le produit renferme non plus un sel de protoxyde d'étain, mais un sel de bioxyde. Elle est opérée d'abord par l'hydrogène provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'étain, puis, avec une énergie plus grande encore, par le protochlorure d'étain décomposant l'acide chlorhydrique pour se transformer en bichlorure. Et cette dernière transformation peut être complète, de telle manière que la liqueur ne précipite qu'en jaune par l'hydrogène sulfuré. Ainsi, en présence des carbures nitro-substitués, le protochlorure d'étain dédouble l'acide chlorhydrique et fixe le chlore, tandis que l'hydrogène transforme en une ammoniaque composée le dérivé nitré :

$$6SnCl + 6HCl + C^{12}H^{4}Cl\,(AzO^{4}) = 6SnCl^{2} + C^{12}H^{6}ClAz + 2H^{2}O^{2}$$

On peut d'ailleurs vérifier directement ce qui précède ; il suffit, en effet, d'ajouter à du protochlorure d'étain, de l'acide chlorhydrique et une benzine chlorée nitrée quelconque, puis de chauffer un peu le mélange, pour voir la réaction se produire avec une grande énergie.

Si ensuite on projette de la grenaille d'étain dans le liquide, le persel métallique se transforme en protosel, sans dégagement d'hydrogène, c'est-à-dire sans effet utile pour la réduction.

Ceci montre qu'il n'est pas nécessaire de faire usage d'une proportion d'étain aussi grande que celle indiquée par M. Roussin. Non-seulement cet excès de métal constitue une dépense d'étain tout à fait inutile, mais encore il contribue, par le dégagement de chaleur qui résulte de la réaction de l'étain en excès sur le bichlorure, à rendre tumultueuse et même dangereuse dans certains cas, celui de la nitrobenzine, par exemple, une réaction toujours énergique.

En opérant ainsi la réduction des benzines chlorées mononitrées, on obtient les anilines chlorées correspondantes, et avec les benzines chlorées binitrées, les anilines nitro-chlorées correspondantes.

Il est bon, surtout pour la préparation des anilines dont les sels sont peu stables et qui distillent dans un courant de vapeur d'eau, d'opérer dans des matras à fond plat mis en communication avec un réfrigérant de Liebig de grandes dimensions. On évite ainsi la perte d'une quantité très-notable de produit qui, sans cette précaution, se trouve entraîné par la vapeur d'eau, et en même temps on se met à l'abri de vapeurs qui, en général, ont une odeur extrêmement forte et désagréable.

Si, après la réaction, on laisse refroidir les liquides qui en proviennent, on voit d'ordinaire cristalliser le sel double d'étain et d'aniline chlorée.

Pour préparer l'aniline elle-même, le plus simple est d'étendre la liqueur d'eau et de précipiter l'étain qu'elle renferme par l'acide sulfhydrique. Après vingt-quatre heures on filtre et on obtient une liqueur limpide qui ne renferme que de l'acide chlorhydrique et de l'aniline. On précipite cette dernière en ajoutant de la lessive de soude, et on la sépare du liquide par filtration, ou par distillation dans un courant de vapeur d'eau, ou bien encore par de l'éther que l'on agite avec la liqueur aqueuse et que l'on enlève ensuite. Il ne reste plus alors qu'à purifier le produit.

M. Sokoloff, et après lui M. Lesimple, ont fait usage du procédé de M. Roussin pour préparer les corps qu'ils ont décrits ; seulement ils ajoutaient de l'alcool pour dissoudre le composé organique. En général cette addition est plutôt nuisible qu'utile; elle ne peut que rendre moins facile la séparation des anilines que les liqueurs alcooliques dissolvent. Tout au plus est-il bon de l'employer pour l'aniline quintichlorée.

I.

ANILINES MONOCHLORÉES.

La benzine monochlorée A donnant, par substitution d'une molécule nitreuse à un équivalent d'hydrogène, deux composés nitrés isomériques,

la benzine monochlorée mononitrée (α), $C^{12}H^4Cl\,(AzO^4)$,
et la benzine monochlorée mononitrée (β), $C^{12}H^4Cl\,(AzO^4)$,

peut fournir ensuite par l'action des agents réducteurs, deux anilines monochlorées différentes :

l'aniline monochlorée (α), $C^{12}H^6Cl\,Az$,
et l'aniline monochlorée (β), $C^{12}H^6Cl\,Az$.

La même benzine monochlorée A, formant par substitution de deux molécules nitreuses à deux équivalents d'hydrogène, un composé binitré dimorphe ou deux composés binitrés isomères Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 239),

la benzine monochlorée binitrée (α), $C^{12}H^3Cl\,(AzO^4)^2$,
et la benzine monochlorée binitrée (β), $C^{12}H^3Cl\,(AzO^4)^2$,

peut fournir de plus par réduction deux anilines monochlorées qui paraissent différentes :

l'aniline monochlorée nitrée (α), $C^{12}H^5Cl\,(AzO^4)\,Az$,
et l'aniline monochlorée nitrée (β), $C^{12}H^5Cl\,(AzO^4)\,Az$.

1. *Aniline monochlorée* (α).

Cette aniline me paraît identique avec celle que M. Hofmann a découverte en dédoublant par la potasse l'isatine chlorée, et qui a été reproduite à l'aide de méthodes différentes par MM. Mills et Griess (voir ci-dessus). Je la décrirai donc rapidement, en m'appliquant surtout à signaler les différences qui existent entre mes observations et celles des savants chimistes qui m'ont précédé dans son étude.

Elle s'obtient très-facilement en soumettant la benzine monochlorée mononitrée (α) au traitement que j'ai indiqué avec l'étain et l'acide chlorhydrique. La réaction est extrêmement énergique et

s'accompagne d'un dégagement de chaleur très-considérable; de telle sorte que si l'on n'opère pas dans un matras de dimensions très-grandes, le liquide entrant tout à coup en ébullition et produisant presque instantanément un volume énorme de vapeurs, se trouve lui-même projeté hors du vase, comme par une sorte d'explosion. Aussi est-il bon de n'ajouter que par portions, même assez petites, le composé nitré, en ayant soin de n'en introduire de nouveau dans le mélange que lorsque la réaction est complétement terminée. Sans cette précaution on risque de perdre une partie du produit.

Si l'étain a été employé en excès, la liqueur réfroidie laisse cristalliser un sel double de protoxyde d'étain et d'aniline chlorée qui constitue des lamelles cristallines blanches magnifiques. Si, au contraire, le métal a été employé en défaut, à moins que la liqueur ne soit très-concentrée, aucune cristallisation ne se produit : la solution renferme un sel double de peroxyde d'étain qui est plus soluble que le protosel et ne cristallise que lorsqu'on évapore.

On étend d'eau la liqueur, on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré en excès, on filtre après vingt-quatre heures, et on évapore la solution. Si l'évaporation est poussée assez loin, on voit cristalliser par le réfroidissement un très-beau sel, le chlorydrate d'aniline monochlorée (α). En tout cas, on chasse par l'ébullition, une grande partie de l'acide chlorhydrique en excès.

Pour extraire l'aniline chlorée du chlorhydrate ainsi obtenu, on la précipite par la potasse ou par l'ammoniaque, puis on la recueille en soumettant le mélange à la distillation : le courant de vapeur d'eau l'entraîne rapidement. On la sépare par filtration de l'eau qui a distillé, et on la fait cristalliser dans l'alcool chaud.

Quand on opère exactement comme je viens de l'indiquer, le rendement est assez considérable. Il est, au contraire beaucoup plus faible quand on ajoute de l'alcool pour faire la réduction, surtout si, au lieu d'enlever l'aniline chlorée du mélange par la distillation, on la sépare par la filtration : cet alcali étant en effet plus soluble dans l'eau alcoolisée que dans l'eau pure, reste en grande partie dans la liqueur. C'est ce qui explique pourquoi M. Sokoloff signale avoir obtenu fort peu de produit.

L'aniline monochlorée qui résulte de ces opérations est un corps incolore et très-nettement cristallisé auquel s'applique générale-

ment la description de M. Hofmann, et donnant à l'analyse des chiffres qui correspondent parfaitement à la formule $C^{12}H^{6}ClAz$. En ceci mes résultats sont conformes à ceux de M. Sokoloff.

Toutefois M. Hofmann a indiqué l'octaèdre régulier comme forme cristalline de cette aniline et M. Sokoloff a confirmé cette observation. Or, les cristaux que j'ai obtenus ont une forme assez différente, ils dérivent d'un prisme rhomboïdal droit.

M. Des Cloizeaux qui a bien voulu en faire l'étude cristallographique, leur a trouvé les caractères suivants.

« Octaèdres rhomboïdaux droits, trop fragiles pour qu'il soit possible d'en déterminer les propriétés optiques.

Angles	mesurés	calculés
$b\frac{1}{2}$ sur $b\frac{1}{2}$ (en avant).	117°15′ (moy.) . . .	117°15′ *
$b\frac{1}{2}$ sur $b\frac{1}{2}$ (de côté)	112°20′ (moy.) . . .	112°20′ *
$b\frac{1}{2}$ sur $b\frac{1}{2}$ (au sommet)	80°40′ (moy.) . . .	80°20′
$b\frac{1}{2}$ sur $b\frac{1}{2}$ (à la base)	»	99°20′ »

De plus, M. Hofmann a observé que son aniline chlorée fond à 60 degrés et s'altère à la distillation en produisant une matière colorée en bleu : celle que j'ai obtenue fond à 64 degrés, se solidifie à une température à peine inférieure quand elle est en contact avec un de ses cristaux, bout à 232 degrés, et distille sans s'altérer.

Mais ces différences me semblent devoir être attribuées, la première, à une erreur d'observation, la seconde, à une légère impureté du produit de M. Hofmann, plutôt qu'à une isomérie des deux anilines monochlorées en question. D'autant plus que tous les autres caractères observés pour l'aniline monochlorée dérivée de l'isatine se retrouvent, je le répète, dans celle qui m'occupe en ce moment.

La solution aqueuse de monochloraniline (α) traitée par une solution d'hypochlorite de chaux donne un précipité de couleur chamois dont la teinte se fonce peu à peu et passe au marron foncé. Si on agite avec de l'éther le produit de la réaction, ce liquide se teinte en vert, tandis que la liqueur aqueuse reste colorée en jaune clair. La liqueur éthérée verte décantée et agitée avec une petite quantité d'eau faiblement aiguisée d'acide sulfurique, vire au jaune rougeâ-

tre. La liqueur aqueuse est décolorée par l'acide sulfurique étendu.

L'acide sulfurique concentré dissout l'aniline monochlorée (α) en donnant une liqueur incolore. Additionnée d'une trace d'acide azotique, cette liqueur prend une nuance rose très-vive. Une quantité plus forte d'acide azotique fait passer la couleur au jaune. Enfin le produit étendu d'eau possède une coloration jaune qui rappelle celle des phénols nitrés.

Dans les liqueurs étendues, l'acide chromique la détruit et forme un précipité brun.

Les sels d'aniline monochlorée (α) que j'ai étudiés sont comme l'aniline elle-même, conformes à la description de M. Hofmann. Ils sont tous acides. L'ammoniaque les détruit en précipitant l'aniline monochlorée sous forme de cristaux incolores.

Le *chlorhydrate d'aniline monochlorée* (α), $C^{12}H^{6}ClAz,HCl$, est susceptible de fournir des cristaux très-nets et très-volumineux dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique. Il est sublimable par la chaleur.

Le *nitrate d'aniline monochlorée* (α) est extrêmement soluble dans l'eau et ne cristallise que dans les liqueurs très-concentrées. Il constitue des lames minces nacrées qui se colorent en rouge par l'action de la lumière. La chaleur le décompose.

Le *sulfate d'aniline monochlorée* (α) est aussi extrêmement soluble dans l'eau et cristallise en lamelles indéterminables.

Le *chlorhydrate double de chloraniline* (α) *et d'étain* (*protosel*) cristallise en grandes lames rhomboïdales trop minces pour être déterminées. J'ai indiqué ci-dessus les conditions de sa formation. On le purifie par des cristallisations dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique. L'eau pure le détruit en donnant de l'oxychlorure d'étain et du chlorhydrate d'aniline. Sa composition correspond à la formule $2SnCl,C^{12}H^{6}ClAz,HCl$.

Le *chlorhydrate double d'aniline monochlorée* (α) *et d'étain* (*persel*), forme des cristaux très-nets et très-volumineux présentant les caractères suivants :

Prisme rhomboïdal oblique

H = 736.490 D = 845.417 d = 259.558

Clivage très-net parallèle à h^1.

Angles			mesurés	calculés
p	sur	h^1	105° 9′ (moy.)	105° 9′ *
p		a^1	132° 42′ (moy.)	132° 34′
a^1		h^1	122° 17′ (moy.)	122° 17′*
p		o^1	145° 35′ à 145°47′	145° 36′
o^1		h^1	139° 25′ à 139°35′	139° 34′
m		m	145° 29′ (moy.)	145° 52′
m		h^1	107° 4′ (moy.)	107° 4′ *
p		m	97° 16′ (moy.)	»

Ce sel est grisâtre. L'eau l'altère en donnant de l'oxychlorure d'étain et du chlorhydrate d'aniline monochlorée. A l'air humide il subit la même altération et prend alors l'apparence d'un sel effleuri. On peut le purifier par cristallisation dans l'acide chlorhydrique. A l'analyse, il donne des résultats qui correspondent à la formule $SnCl^2,(C^{12}H^5ClAz,HCl)^2$.

II. — *Aniline monochlorée* (β).

Cette aniline s'obtient par le même procédé que son isomère, mais en l'appliquant à la benzine monochlorée mononitrée (β).

On réduit le composé nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique, on précipite le métal dissous par l'hydrogène sulfuré, puis, après avoir chassé par la chaleur l'excès d'acide chlorhydrique, on précipite par un alcali ; enfin on purifie par la distillation le produit liquide obtenu.

Le composé ainsi préparé m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

	$C^{12}H^6ClAz$	I	II	III
C	56.47	56.16	»	»
H	4.71	4.95	»	»
Cl	27.84	»	27.52	»
Az	10.98	»	»	11.20
	100.00			

C'est un liquide huileux et incolore, dont l'odeur vineuse rappelle beaucoup celle de l'isomère (α), mais est cependant plus forte que celle-ci. La lumière le colore peu à peu, comme l'aniline. Il est très-volatil, un courant de vapeur d'eau l'entraîne rapidement à la distillation.

Chauffée seule, l'aniline monochlorée (β) bout à 219 degrés et distille sans s'altérer. Son point d'ébullition est donc inférieur de 13 degrés à celui de son isomère : aussi, lorsque tous deux sont mélangés, peut-on les séparer en grande partie par la distillation fractionnée.

Refroidie à plusieurs degrés au-dessous de zéro, elle ne se solidifie pas.

Elle est à peine soluble dans l'eau froide, très-soluble au contraire dans l'alcool et dans l'éther ainsi que dans la benzine et un certain nombre d'hydrocarbures.

Elle donne avec les acides minéraux des sels bien définis, en général cristallisables, mais possédant toujours une réaction acide. D'ailleurs, elle n'agit pas sur la couleur rouge du tournesol.

L'acide nitrique fumant l'attaque en formant des corps qui présentent les caractères des phénols nitrés.

L'acide sulfurique concentré la transforme en un sulfate incolore qui se dissout par l'agitation en donnant une liqueur également incolore. Par l'addition d'une très-faible quantité d'acide azotique, la masse se colore immédiatement en jaune ; une plus forte proportion de ce réactif produit la même coloration, mais plus intense. En ajoutant de l'eau, on obtient une solution colorée en jaune vif, probablement par des phénols nitrochlorés.

L'hypochlorite de chaux donne avec la solution aqueuse d'aniline monochlorée (β) un précipité jaune passant rapidement au marron. Le produit de la réaction agité avec de l'éther colore celui-ci en marron, tandis que la solution aqueuse prend une coloration bleue analogue à celle d'une dissolution de sulfate de cuivre. L'éther décanté et agité avec de l'acide sulfurique très-dilué vire au rouge, pendant que l'acide se teinte en rose. Quant à la liqueur aqueuse, l'addition d'une trace d'acide la décolore.

Comme son isomère et comme l'aniline, elle colore en jaune vif

certains bois blancs. Ses sels, même très-acides, possèdent la même propriété.

Plusieurs des réactions précédentes sont très-notablement différentes de celles auxquelles donne lieu l'isomère (α).

Les sels de monochloraniline (β) présentent d'ailleurs des caractères qui les distinguent nettement de ceux de la monochloraniline (α).

Le *chlorhydrate d'aniline monochlorée* (β), $C^{12}H^{6}ClAz,HCl$, cristallise en petites lamelles rectangulaires nacrées et brillantes : il est beaucoup moins soluble dans l'eau que le chlorhydrate d'aniline monochlorée (α). On peut, en profitant de cette circonstance, séparer par cristallisation un mélange de ces deux chlorhydrates. Chauffé avec précaution, il peut être volatilisé sans altération, comme du chlorhydrate d'ammoniaque. Il est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Il distille notablement pendant l'ébullition de sa solution aqueuse. En s'unissant à certains chlorures métalliques, il peut former des sels doubles.

Le *sulfate d'aniline monochlorée* (β) est un sel incolore qui cristallise en prismes assez volumineux et déterminables. Ses cristaux exposés aux vapeurs que dégage l'eau régale prennent une couleur verte foncée très-belle. Il est soluble dans l'eau froide et plus soluble encore dans l'eau chaude qui le laisse cristalliser par le refroidissement. L'alcool le dissout à peine. Une trace d'acide nitrique le colore en rose.

Le *nitrate d'aniline monochlorée* (β), n'est pas très-soluble dans l'eau froide et se dépose de sa solution dans l'eau bouillante sous forme de cristaux mal déterminés. Il est coloré en rose ainsi que sa solution aqueuse; l'alcool fait virer au jaune cette coloration. Fondu par l'action de la chaleur, il donne une masse dont la couleur rose s'accentue de plus en plus à mesure que la température s'élève et passe bientôt à une nuance rouge pourpre très-éclatante qui rappelle le carmin ammoniacal. La matière colorante ainsi produite est fort peu stable : si on ajoute de l'eau, elle se transforme instantanément en une autre matière colorée en vert bouteille; cette dernière est insoluble dans l'eau mais soluble dans l'alcool en donnant une liqueur verte. Cette réaction remarquable est très-différente de celle à laquelle donne lieu le nitrate d'aniline monochlorée (α) traité de la même manière.

Le *chloroplatinate d'aniline monochlorée* (β) peut être représenté par la formule $2(C^{12}H^{6}ClAz,HCl)PtCl^{4}$. Il se forme quand on précipite par le chlorure de platine une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate d'aniline monochlorée, mais la quantité de produit que l'on obtient ainsi est très-petite à cause de la faible solubilité du chlorhydrate. Il se dépose plus abondamment quand on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. Ce sel constitue des aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froid.

Le *chlorhydrate double d'aniline monochlorée* (β) *et d'étain (protosel)*, $2SnCl,C^{12}HCl^{6}Az,HCl$, cristallise très-facilement et très-nettement en prismes volumineux, incolores et très-brillants qui paraissent dérivés d'un prisme rhomboïdal droit. Il se forme dans la réaction de production de l'aniline quand l'étain est en excès. Comme son isomère (α), l'eau pure le détruit : on ne peut le purifier par cristallisation que dans des liqueurs très-fortement acides.

Il est possible que l'aniline monochlorée (β) soit identique à la *parachloraniline* que M. Griess a obtenue par la réduction de la *paranitrochlorobenzine*. Cependant cette identité ne peut être complétement établie, pour le moment du moins, la parachloraniline n'étant encore que fort peu connue.

III. *Aniline monochlorée nitrée* (α).

Lorsqu'on traite par la méthode générale que j'ai indiquée (page 9) la benzine monochlorée binitrée (α), $C^{12}H^{3}Cl(AzO^{4})^{2}$, on obtient un sel déliquescent qui n'est autre chose que le chlorhydrate double d'étain (protosel ou persel) et d'aniline monochlorée nitrée (α). L'aniline qu'il renferme s'est formée par la réaction suivante :

$$C^{12}H^{3}Cl(AzO^{4})^{2} + 6Sn + 6HCl = C^{12}H^{5}Cl(AzO^{4})Az + 2H^{2}O^{2} + 6SnCl.$$

Si l'on cherche à isoler ce chlorhydrate double en évaporant la liqueur, il se détruit : l'aniline nitrochlorée étant un alcali extrêmement peu énergique, son sel se trouve saponifié par l'eau à l'ébullition, de telle sorte qu'elle ne tarde pas à se précipiter sous forme d'une huile qui s'altère rapidement à l'air et brunit.

Pour préparer l'aniline monochlorée mononitrée (α), on étend d'eau la liqueur, on la précipite par l'hydrogène sulfuré en excès, on filtre et l'on ajoute un alcali. L'aniline se précipite en flocons : on la sépare en agitant la liqueur avec de l'éther qui dissout rapidement le produit organique en question, tandis que la liqueur aqueuse reste chargée d'une matière floconneuse verdâtre dont la teinte s'accentue de plus en plus par l'action de la lumière. En distillant l'éther on obtient comme résidu l'aniline nitrochlorée. On purifie celle-ci par des cristallisations dans l'alcool qui la dissout en abondance à chaud et la laisse déposer en grande partie par le refroidissement.

Elle m'a donné à l'analyse les résultats qui suivent :

	$C^{12}H^{5}Cl(AzO^{4})Az$	I	II	III
C	41.74	41.41	»	»
H	2.90	3.23	»	»
Cl	20.58	»	20.62	»
Az	16.23	»	»	16.38
O	18.55	»	»	»
	100.00			

L'aniline monochlorée nitrée (α) est un corps cristallisé, incolore lorsqu'il est pur, mais généralement coloré en brun par l'action de la lumière et de l'air. Il donne dans l'alcool des cristaux très-volumineux et très-nets auxquels M. Des Cloizeaux a trouvé les caractères suivants :

« Prisme rhomboïdal droit de 109°24' :

D = 816,138, d = 557,857, h = 365,189.

Angles	mesurés	calculés.
m sur m.	109°24' (moy.).	*109°24*
m sur m (sur g^3).	70.26.	70.36
m sur g^3 (adj.).	161. 4 à 160°20'. . . .	160.32
m sur g^3 (sur m).	90.10 à 90.26. . . .	89.56
g^3 sur g^3 (sur m).	71.30.	70.28
g^3 sur g^3 (adj.).	108.34.	109.32
a^1 sur a^1 (adj.).	115.25 à 115.20. . . .	115.25
a^1 sur a^1 (sur l'arête m sur m). . . .	64.10 à 64.20. . . .	64.35
a^1 sur m.	115.46 à 115.54. . . .	*115.51
a^1 sur g^3.	107.56 à 108.	107.57

Double réfraction énergique.
Plan des axes optiques bissectant l'angle obtus *m* sur *m*.
Bissectrice aiguë *positive*, normale à l'arête *m* sur *m*.
Forte dispersion des axes : $\rho < v$.
Écartement apparent dans l'huile et dans l'air :

$$2H = 76°34', \quad \text{d'où} \quad 2E = 130°32' \text{ (rayons rouges)}$$
$$= 77.40, \quad\quad = 135.53 \text{ (rayons bleus).} »$$

L'aniline monochlorée nitrée (α) ne présente à la température ordinaire aucune odeur bien sensible. Elle fond à 87 degrés et est susceptible d'une surfusion assez marquée : fondue, elle se solidifie à une température à peine inférieure quand elle est en contact avec un de ses cristaux. A une température supérieure à 300 degrés, elle entre en ébullition et commence à distiller en s'altérant, puis tout à coup, une réaction des plus énergiques se déclarant, elle se décompose, se boursoufle et se transforme enfin en un charbon volumineux et brillant.

Elle est fort peu soluble dans l'eau froide et un peu plus soluble dans l'eau chaude qui la laisse déposer par le refroidissement sous forme de cristaux parfois assez gros. L'alcool, comme je l'ai dit, la dissout abondamment, surtout à chaud; il en est de même de l'éther. Le sulfure de carbone, au contraire, la dissout peu.

Sa solution aqueuse donne avec l'hypochlorite de chaux un précipité marron rougeâtre. Le produit de la réaction, agité avec de l'éther, cède à celui-ci la matière colorante. L'acide sulfurique dilué diminue la coloration de la liqueur éthérée en prenant lui-même une teinte rose. Le même réactif décolore la liqueur aqueuse.

La benzine monochlorée nitrée (α) se dissout dans l'acide sulfurique concentré en se colorant en rose. L'eau détruit la coloration ainsi produite. Si l'on ajoute une trace d'acide nitrique à la solution sulfurique, le mélange jaunit immédiatement. Le produit de la réaction étendu d'eau présente une teinte jaune très-vive qui se rapproche de celle de l'acide picrique.

Ce corps a une grande tendance à s'oxyder : sa solution alcoolique noircit à l'air très-rapidement. L'acide chromique l'altère énergiquement : lorsqu'on le pulvérise et qu'on l'humecte d'eau, puis qu'on le mélange avec l'acide chromique, la réaction se fait avec

une élévation de température très-forte; le produit est une substance résinoïde marron.

L'aniline monochlorée nitrée (α) possède des propriétés alcalines beaucoup moins marquées que celles des anilines monochlorées (α) et (β). Ses sels se dédoublent assez facilement par l'action de l'eau, surtout à chaud. Ils présentent, comme l'aniline elle-même, une grande tendance à s'oxyder. Tous rougissent énergiquement le tournesol.

Le *sulfate d'aniline monochlorée nitrée* (α) cristallise très-bien en aiguilles prismatiques fines et solides, lorsqu'on abandonne au refroidissement sa solution aqueuse saturée à chaud. Il est assez soluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'alcool.

Le *chlorhydrate d'aniline monochlorée nitrée* (α) est un sel déliquescent. Je n'ai pu le faire cristalliser, même en évaporant dans le vide sa solution aqueuse. Une ébullition prolongée l'altère.

Le *nitrate d'aniline monochlorée nitrée* (α) ne s'obtient pas non plus cristallisé et s'altère très-rapidement. Il est toujours rougeâtre. Lorsqu'on le chauffe à une température élevée, sa coloration s'accentue de plus en plus et passe bientôt au rouge sang intense. Une petite quantité d'eau ajoutée au produit le décolore immédiatement.

Le *chloroplatinate d'aniline monochlorée nitrée* (α) est un fort beau composé qui se forme en abondance quand on précipite par le chlorure de platine une solution concentrée de chlorhydrate d'aniline monochlorée nitrée (α) : ce dernier sel étant très-soluble, la production du composé platinique peut être assez abondante pour que la liqueur se prenne en masse. Il constitue des aiguilles prismatiques jaunes, très-nettes et très-brillantes, insolubles dans l'eau, fort solubles au contraire dans l'alcool. Parfois ce composé ne se forme pas immédiatement; il suffit alors d'agiter la liqueur avec une baguette pour le voir se produire aussitôt.

Les *chlorures doubles d'étain et d'aniline monochlorée nitrée* (α) sont déliquescents.

IV. *Aniline monochlorée nitrée* (β).

Ce corps s'obtient exactement dans les mêmes conditions que son

isomère (α), mais en employant la benzine monochlorée binitrée (β) au lieu de la benzine monochlorée binitrée (α).

J'ai établi précédemment (1) quelles relations existent entre les deux benzines monochlorées binitrées ; j'ai fait voir que ces corps sont plutôt les deux états dimorphes d'un même composé que deux isomères véritables, me réservant d'ailleurs de revenir sur cette question. Il résulte de là pour les deux anilines engendrées par ce composé dimorphe un intérêt tout particulier. Si, en effet, aux deux états physiques de la benzine monochlorée binitrée, correspondent deux états différents de l'aniline monochlorée nitrée, ce fait prouve que le dimorphisme, c'est-à-dire l'état physique des corps, peut avoir de l'influence sur la nature des combinaisons que forment ces corps.

Je reviendrai sur ce point intéressant. Actuellement je me bornerai à signaler les différences que j'ai observées entre les deux anilines nitrochlorées.

La plus importante de ces différences est relative à la forme cristalline. M. Des Cloiseaux, qui a bien voulu faire la détermination des cristaux des deux composés, a trouvé pour le second, pour l'aniline monochlorée nitrée (β), les caractères suivants :

« Prisme rhomboïdal droit de 110°22' :

$D = 820{,}983,\quad d = 570{,}952,\quad h = 399{,}829.$

Angles	mesurés	calculés.
m sur m	109°35'	110°20'
m sur g^1	124.49 (moy.)	*124.39
m sur m (sur g^1)	69.30	69.38
e^1 sur g^1	115.52 (moy.)	*115.52
e^1 sur e^1 (adj.)	128	128.16
e^1 sur m	104	104.25

Plan des axes optiques normal aux arêtes verticales, et, par conséquent, perpendiculaire à celui des cristaux d'aniline monochlorée nitrée (α).

Bissectrice aiguë, probablement normale à l'arête m sur m.

Clivage facile suivant la face m, rendant impossible un examen optique détaillé. »

Si l'on compare cette détermination à celle des cristaux de l'iso-

(1) *Loc. cit.*

mère (α), qui a été rapportée à la page 20, on remarque que les dimensions des prismes diffèrent notablement, surtout pour la hauteur, que les modifications observées sont assez différentes, que les plans des axes optiques occupent des positions rectangulaires entre elles, enfin que le clivage suivant la face *m*, observé dans le second cas, ne se retrouve pas dans le premier.

La seconde différence observée entre les deux isomères porte sur la réaction exercée par l'acide sulfurique concentré : l'isomère (β) ne se colore pas en rose comme l'isomère (α) par l'action de cet acide. A la vérité, les réactions colorées qui s'observent dans la série que j'étudie se produisent avec une telle intensité qu'on les observe souvent avec des traces de matière, de telle sorte que la présente différence pourrait être due à une impureté.

D'ailleurs les autres caractères de l'aniline monochlorée nitrée (β) sont exactement semblables à ceux de l'aniline monochlorée nitrée (α).

Les différences que je viens de signaler entre les deux composés sont-elles suffisantes, en l'absence de toute autre, pour les faire considérer comme isomères? C'est là une question à laquelle je me garderai de répondre actuellement. Je pense devoir attendre, pour essayer de la résoudre, que des recherches que j'ai entreprises sur ce point soient plus avancées.

II.

ANILINES BICHLORÉES.

La benzine monochlorée A, ne donnant, par substitution d'une molécule nitreuse à un équivalent d'hydrogène, qu'un seul composé nitré,

la benzine bichlorée mononitrée, $C^{12}H^{3}Cl^{2}(AzO^{4})$,

ne peut fournir par l'action des agents réducteurs qu'un seul alcali,

l'aniline bichlorée, $C^{12}H^{5}Cl^{2}Az$.

La même benzine monochlorée A, formant, par substitution de deux molécules nitreuses à deux équivalents d'hydrogène, deux composés isomériques,

la benzine bichlorée binitrée (α), $C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)^2$,
et la benzine bichlorée binitrée (β), $C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)^2$,
peut fournir de plus par réduction deux anilines bichlorées nitrées différentes :
l'aniline bichlorée nitrée (α), $C^{12}H^4Cl^2(AzO^4)Az$,
et l'aniline bichlorée nitrée (β), $C^{12}H^4Cl^2(AzO^4)Az$.

I. *Aniline bichlorée.*

Par la réaction d'un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique sur la benzine bichlorée mononitrée, on obtient un sel double de protoxyde d'étain et d'aniline bichlorée qui cristallise par le refroidissement. Le produit dissous dans l'eau, précipité par l'hydrogène sulfuré en excès et filtré, ne renferme plus que du chlorhydrate d'aniline bichlorée. On précipite la base de ce sel par la potasse ou l'ammoniaque, puis on la sépare de la liqueur aqueuse en agitant celle-ci avec de l'éther. Ce dissolvant enlève à l'eau l'aniline bichlorée qu'elle tient en suspension : décanté, filtré et évaporé, il l'abandonne sous forme d'une masse huileuse qui se solidifie par le refroidissement. On purifie le produit par des cristallisations dans l'alcool, l'éther, ou le sulfure de carbone.

L'aniline bichlorée ainsi obtenue m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

	$C^{12}H^5Cl^2Az$	I	II	III
C	44.44	44,06	»	»
H	3.09	3.48	»	»
Cl	43,83	»	43.50	»
Az	8.64	»	»	8.76
	100.00			

L'aniline bichlorée cristallise par le refroidissement de sa solution alcoolique chaude, en aiguilles indéterminables. Elle est incolore lorsqu'elle est pure, mais se colore peu à peu à l'air, surtout quand elle est en solution. Son odeur est forte et repoussante.

Elle fond à 50° et se solidifie à une température à peine inférieure, quand elle est en contact avec un de ses cristaux. Elle bout à 246° et

distille sans s'altérer, si les parois du vase ne sont pas surchauffées.

Elle est presque insoluble dans l'eau froide et à peine soluble dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther la dissolvent très-abondamment.

Un courant de vapeur d'eau l'entraîne rapidement à la distillation. On peut la purifier en la distillant de cette manière.

Sa solution aqueuse est tellement faible qu'elle ne se colore pas par l'hypochlorite de chaux. Sa solution alcoolique forme avec le même réactif un précipité résinoïde rouge brique qui est soluble dans l'éther et dont l'acide sulfurique dilué ne modifie pas la couleur. Ses sels donnent lieu à la même réaction.

A froid, l'aniline bichlorée, ou son sulfate, ne se colore pas quand on la traite par l'acide sulfurique concentré et pur; si l'on ajoute de l'acide azotique, une teinte rose très-prononcée se développe, puis passe au jaune. Le mélange produit donne avec l'eau une solution jaune.

L'acide chromique la détruit en formant une matière brune soluble dans l'éther.

Les sels que forme l'aniline bichlorée avec les acides minéraux sont en général bien définis, mais moins stables cependant que ceux des anilines monochlorées : ils se dédoublent facilement au contact de l'eau pure, surtout à chaud. Tous possèdent une réaction acide extrêmement marquée.

Le *chlorhydrate d'aniline bichlorée* s'obtient facilement, soit en saturant de la bichloraniline par de l'acide chlorhydrique, soit en évaporant d'abord à chaud, puis à froid pour terminer, la solution de ce sel qui se produit dans la préparation de la bichloraniline, alors qu'on a précipité l'étain par l'acide sulfhydrique. Il cristallise en lamelles confuses que la chaleur ne peut volatiliser sans les décomposer en grande partie. Il est très-soluble dans l'eau froide, et plus soluble encore dans l'eau chaude, qui le laisse cristalliser par le refroidissement.

Le *sulfate d'aniline bichlorée* s'obtient en dissolvant de l'aniline bichlorée dans de l'acide sulfurique dilué. Il cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse concentrée à chaud, en belles lames incolores, épaisses et striées, dont la forme est indéterminable. Il

se colore par l'action de l'air et de la lumière. Quand on le traite par l'eau pure, une partie se dissout, tandis que le reste se dédouble et donne de l'aniline bichlorée qui reste insoluble.

Le *nitrate d'aniline bichlorée* s'obtient par une méthode analogue. Il constitue des lamelles minces douées d'une coloration rose très-vive. Il est soluble dans l'eau froide, plus soluble encore dans l'eau chaude, qui le laisse cristalliser par le refroidissement. Sa solution aqueuse s'oxyde à l'air et jaunit. La chaleur le détruit.

Le *chlorhydrate double d'aniline bichlorée et d'étain* (*protosel*) cristallise très-facilement en lames incolores et volumineuses, mais trop irrégulières pour qu'il soit possible de déterminer leur forme. On le prépare en filtrant la liqueur dans laquelle on a opéré la réduction de la benzine bichlorée nitrée, et en l'évaporant si elle n'est pas suffisamment concentrée : le sel cristallise par le refroidissement. Comme tous les composés du même genre, l'eau l'altère en produisant de l'oxychlorure d'étain. On ne peut le faire cristalliser que dans des liqueurs très-acides.

Le *chloroplatinate d'aniline bichlorée* ne se forme pas, même par l'agitation, quand on ajoute du bichlorure de platine à une solution de chlorhydrate d'aniline bichlorée saturée à froid.

En résumé, l'aniline bichlorée que je viens de décrire paraît être le même corps que celui obtenu par M. Hoffmann au moyen de l'isatine chlorée, et reproduit depuis par M. Griess en distillant avec de la potasse la *bichloracétanilide*. Toutefois, les renseignements donnés par ces deux savants sur les composés qu'ils ont préparés ne sont pas assez complets pour qu'il soit possible de pousser bien loin la comparaison, et de juger la question d'une manière moins incertaine.

En terminant, je ferai remarquer que mes résultats, en ce qui touche ce corps, sont généralement conformes à ceux obtenus par M. Lesimple et publiés récemment.

II. *Aniline bichlorée nitrée* (α).

La réduction de la benzine bichlorée binitrée (α) par l'étain et l'acide chlorhydrique s'opère avec une grande énergie. Le produit de la réaction est un sel double d'étain et d'aniline bichlorée nitrée (α). On sépare cette aniline en étendant d'eau la liqueur, précipitant

par l'hydrogène sulfuré en excès, filtrant après vingt-quatre heures, puis neutralisant par la potasse ou l'ammoniaque : la liqueur agitée alors avec de l'éther abandonne à celui-ci l'alcali organique nitrochloré. Ce dernier cristallise par évaporation de la solution éthérée. On le purifie par des cristallisations dans l'éther privé d'alcool.

Il m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	$C^{12}H^{4}Cl^{2}(AzO^{4})Az.$	I	II
C	34.78	34.23	»
H	1.93	2.31	»
Cl	34.30	»	»
Az	13.53	»	13.74
O	15.46	»	»
	100.00		

A cause de sa trop grande solubilité, l'aniline bichlorée nitrée (α) donne dans l'éther une cristallisation un peu confuse. Sa solution aqueuse saturée à l'ébullition, dépose par le refroidissement des aiguilles incolores, très-fines et très-longues qui se groupent en faisceaux rayonnés. Dans l'alcool on ne réussit que très-difficilement à la faire cristalliser : cette solution alcoolique est susceptible d'une sursaturation extrêmement marquée.

Cette aniline a une odeur forte et désagréable. Elle est incolore lorsqu'elle est pure, mais s'altère assez rapidement par l'action de l'air et de la lumière, en se colorant d'abord en jaune, puis en vert.

Elle fond à 78 degrés et forme un liquide qui se détruit à une température voisine de son ébullition en donnant une coloration pourpre très-belle.

Sa solubilité dans les dissolvants a été indiquée ci-dessus d'une manière indirecte : l'alcool et l'éther la dissolvent en très-grande quantité, l'eau froide la dissout à peine, l'eau bouillante la dissout un peu plus.

L'acide sulfurique concentré ne prend par son contact aucune coloration marquée. Une trace d'acide nitrique ajoutée au mélange donne une coloration verdâtre qui passe bientôt au rouge violacé, puis au jaune. Le produit traité par l'eau forme une solution jaune.

La solution aqueuse d'aniline bichlorée nitrée (α) traitée par l'hypochlorite de chaux donne une réaction peu marquée. Une solution du même corps dans l'eau alcoolisée forme par l'action du même réactif un précipité bleu de Prusse dont la nuance passe immédiatement au violet sale. La matière colorante ainsi produite se dissout complétement dans l'éther en produisant un liqueur violette assez foncée qui brunit rapidement à l'air et que l'acide sulfurique dilué fait virer au rouge en se colorant lui-même d'une nuance analogue.

Au contact de l'acide chromique cristallisé, l'aniline bichlorée nitrée (α) humectée d'eau, produit une réaction extrêmement énergique qui détermine immédiatement l'ébullition du liquide. Le composé formé est une matière résinoïde bleue que l'éther dissout et qui passe au rose dès qu'on ajoute une trace d'acide chlorhydrique.

L'aniline bichlorée nitrée (α) forme avec les acides minéraux des sels en général très-bien définis et presque tous cristallisables. Ces sels sont peu stables et se détruisent par le contact de l'eau pure, surtout à chaud. Ils possèdent tous une réaction acide énergique.

Le *chlorhydrate d'aniline bichlorée nitrée* (α) est extrêmement soluble dans l'eau bouillante et beaucoup moins soluble dans l'eau froide, de telle manière qu'une solution saturée à chaud cristallise par le refroidissement. On le prépare en dissolvant l'alcali dans l'acide chlorhydrique et évaporant sous une cloche à côté de fragments de chaux vive. L'eau pure le détruisant à chaud, on ne peut le faire cristalliser facilement par l'évaporation de la liqueur qui le renferme, et que l'on obtient lors de la préparation de l'aniline, quand on a précipité l'étain. Il constitue des aiguilles longues et incolores, solubles dans l'alcool. La chaleur le détruit avant de le volatiliser.

Le *sulfate d'aniline bichlorée nitrée* (α), ne cristallise pas nettement. On le prépare en dissolvant cette aniline dans l'acide sulfurique étendu. Il donne par le refroidissement de sa solution aqueuse saturée à chaud une cristallisation en choux-fleurs incolore. L'eau bouillante non acidulée le détruit.

Le *nitrate d'aniline bichlorée nitrée* (α), constitue des lamelles rouges mordorées très-brillantes. On l'obtient en dissolvant l'alcali dans l'acide nitrique étendu : il cristallise par le refroidissement de sa solution aqueuse saturée à chaud. L'eau froide acidulée le dissout en grande quantité. Fondu dans un tube et chauffé, il donne un li-

quide dont la nuance rouge orangé va en s'accentuant de plus en plus à mesure que la température s'élève et finit par se transformer en une matière résinoïde rouge soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau.

Le *chloroplatinate d'aniline bichlorée nitrée* (α) est un précipité brun cristallin, qui se forme quand on ajoute du bichlorure de platine à une solution tiède et saturée de chlorhydrate d'aniline bichlorée nitrée (α) : par le refroidissement et l'agitation, le chloroplatinate se dépose en abondance. Ce sel est soluble dans l'alcool en donnant une liqueur verdâtre très-fortement colorée.

On voit, en résumé, que l'alcalinité de l'aniline bichlorée nitrée (α) n'est pas moindre que celle de l'aniline bichlorée elle-même, et que les sels de l'alcali nitrochloré ne sont pas moins stables que ceux de l'alcali chloré. Si même on compare attentivement les deux séries de sels, on remarque que ceux de l'alcali nitré sont peut-être un peu plus stables, sont décomposés un peu moins facilement par l'eau. Ce qui semble prouver que la substitution d'une molécule nitreuse à un équivalent d'hydrogène dans un alcali organique ne diminue pas l'alcalinité de celui-ci. C'est là un fait que je me borne à constater en ce moment et sur lequel je reviendrai plus loin.

III. *Aniline bichlorée nitrée* (β).

L'aniline bichlorée nitrée (β) se prépare exactement comme l'aniline bichlorée nitrée (α), mais en opérant avec la benzine bichlorée binitrée (β). Elle est plus facile à purifier que son isomère : il suffit de la faire cristalliser soit dans l'éther, à chaud, soit dans le sulfure de carbone, par évaporation lente.

Elle m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

	$C^{12}H^4Cl^2(AzO^4)Az$	I	II	III
C	34.78	34.47	»	»
H	1.93	2.23	»	»
Cl	34.30	»	34.17	»
Az	13.53	»	»	13.66
O	15.46	»	»	»
	100.00			

Ce corps, à cause de sa grande solubilité, cristallise toujours un peu confusément dans l'éther ou dans le sulfure de carbone. A la surface des cristaux encore mouillés du dissolvant et exposés à l'air, on voit bientôt se former des aiguilles prismatiques longues, incolores et très-belles qui semblent émerger de cette surface. L'eau bouillante saturée le dépose par le refroidissement sous forme de petits cristaux aiguillés, groupés en sphères. Son odeur est semblable à celle de l'isomère.

L'aniline bichlorée nitrée (β) fond à 90 degrés. A une température élevée, vers 300 degrés, le liquide qui provient de sa fusion se détruit en formant une matière brune. C'est là une réaction très-différente de celle que donne l'isomère (α) dans les mêmes conditions.

L'eau froide ne la dissout pas. Nous venons de voir que l'eau bouillante la dissout davantage et que l'éther et le sulfure de carbone la dissolvent très-abondamment.

L'acide sulfurique concentré la colore en rose. L'acide nitrique fait passer au rouge vif la couleur de la solution. Si l'on ajoute de l'eau, on obtient une liqueur jaune.

La solution d'aniline bichlorée nitrée (β) dans l'eau alcoolisée se colore en jaune chamois par l'hypochlorite de chaux. La solution acide du sulfate donne la même réaction.

L'acide chromique l'oxyde très-rapidement et la transforme en une matière résinoïde verdâtre, que l'éther dissout en formant une solution jaune. Cette solution additionnée d'acide nitrique devient violacée.

Comme son isomère (α), l'aniline bichlorée nitrée (β) forme des sels en général très-bien définis, mais qui se dédoublent facilement par l'action de l'eau. Ces sels présentent tous une réaction acide très-marquée.

Le *chlorhydrate d'aniline bichlorée nitrée* (β) cristallise en très-petites aiguilles groupées en sphères. Il est soluble dans l'eau froide et plus encore dans l'eau chaude qui le laisse cristalliser par le refroidissement. La chaleur le détruit facilement en mettant l'acide en liberté. On le prépare directement en dissolvant l'aniline dans de l'acide chlorhydrique.

Le *sulfate d'aniline bichlorée nitrée* (β) est un sel très-soluble dans l'eau bouillante qui le laisse cristalliser par le refroidissement sous

forme de petits prismes assez nets. Il est un peu soluble dans l'alcool froid.

Le *nitrate d'aniline bichlorée nitrée* (β) est un magnifique sel qui cristallise de sa solution aqueuse saturée à chaud sous forme d'aiguilles prismatiques, brunes, longues et solides. L'eau froide le dissout notablement. Soumis à l'action de la chaleur, il fond, puis se colore en rouge et finit par acquérir une nuance rouge de sang très-intense.

Le *chlorhydrate double d'aniline bichlorée nitrée* (β) *et d'étain* (*protosel*) forme des cristaux incolores, très-nets et assez volumineux.

Le *chloroplatinate d'aniline bichlorée nitrée* (β) est un fort beau précipité cristallin qui se forme par l'agitation, quand on a ajouté du bichlorure de platine à une solution tiède et saturée de chlorhydrate d'aniline bichlorée nitrée (β). Il est très-analogue à son isomère (α), et, comme lui, soluble dans l'alcool en donnant une liqueur verdâtre très-fortement colorée.

L'aniline bichlorée nitrée (β) présente donc de nombreuses analogies avec son isomère et donne lieu à la même observation que lui à l'égard de l'alcalinité.

Les principaux caractères distinctifs des deux isomères sont : la réaction avec l'hypochlorite, la décomposition par la chaleur, les formes et les propriétés des sels et enfin le point de fusion.

III.

ANILINES TRICHLORÉES.

La benzine trichlorée A donnant, par substitution d'une molécule nitreuse à un équivalent d'hydrogène, un seul composé mononitré,

la benzine trichlorée mononitrée, $C^{12}H^2Cl^3 (AzO^4)$,

ne fournit ensuite qu'une seule aniline chlorée, par l'action des agents réducteurs :

l'aniline trichlorée, $C^{12}H^4Cl^3Az$.

De plus, la même benzine trichlorée A, ne formant par substitution de deux molécules nitreuses à deux équivalents d'hydrogène, qu'un seul composé binitré,

la benzine trichlorée binitrée, $C^{12}HCl^{3}(AzO^{4})^{2}$,
ne fournit ensuite, par réduction, qu'une seule aniline nitrochlorée :
l'aniline trichlorée nitrée, $C^{12}H^{3}Cl^{3}(AzO^{4})$ Az.

I. *Aniline trichlorée.*

En appliquant à la benzine trichlorée nitrée la méthode de réduction qui nous a toujours servi jusqu'ici, on obtient une aniline trichlorée qui est identique avec celle d'Erdmann et de M. Hoffmann, ainsi qu'avec celle décrite récemment par M. Lesimple et préparée au moyen de la benzine trichlorée de Mitscherlich. Comme j'ai montré dans un mémoire précédent l'identité de la benzine trichlorée de Mitscherlich et de la benzine trichlorée de la série A, et comme, de plus, mes résultats sont généralement conformes à ceux des chimistes que je viens de citer, je n'insisterai pas sur l'étude de l'aniline trichlorée; je décrirai donc ce corps très-rapidement, puis je ferai voir qu'il possède des propriétés alcalines non douteuses. Ce dernier point avait toujours été nié jusqu'ici.

L'aniline trichlorée cristallise de l'alcool chaud sous forme d'aiguilles prismatiques, longues et brillantes, qui se colorent peu à peu par l'action de la lumière. Sa solution sulfocarbonique évaporée lentement fournit des lamelles incolores et brillantes qui sont moins sensibles à la lumière que les cristaux obtenus dans l'alcool. Ceci tendrait à faire penser que la coloration est due à une impureté.

Elle fond à 97 degrés (96°,5, M. Lesimple) et se solidifie à une température à peine inférieure quand le liquide est en contact avec un reste de cristaux. Elle entre en ébullition et distille à 275 degrés (270°, M. Lesimple) en s'altérant un peu, surtout si les parois de la cornue sont surchauffées. Un courant de vapeur d'eau l'entraîne à la distillation.

Elle est à peine soluble dans l'eau froide et plus soluble dans l'eau chaude. L'eau acidulée la dissout au contraire facilement. L'alcool, l'éther et le sulfure de carbone la dissolvent très-abondamment.

Son odeur forte et désagréable est extrêmement tenace.

L'acide sulfurique concentré et pur ne la colore pas d'une manière sensible; une trace d'acide nitrique ajoutée au mélange détermine la production d'une teinte rose marquée. Une plus grande quantité

d'acide nitrique donne une coloration rose foncée, puis violette, puis bleue, et enfin noirâtre. Toutes ces transformations de nuances se font avec une grande rapidité. La masse additionnée d'eau forme une solution jaune rougeâtre.

L'hypochlorite de chaux ne précipite pas sa solution aqueuse non plus que sa solution dans l'eau alcoolisée. Il ne m'a pas été donné d'observer la coloration rouge cinabre indiquée dans ce cas par M. Lesimple.

L'acide chromique l'oxyde en donnant une matière résinoïde rouge.

D'après MM. Hoffmann et Lesimple, cette aniline chlorée serait absolument dépourvue de propriétés alcalines. J'ai réussi cependant à préparer plusieurs sels dont elle forme la base.

Le *chlorhydrate d'aniline trichlorée*, $C^{12}H^{4}Cl^{3}Az, HCl$, est un sel incolore et cristallisé, extrêmement peu stable et se dédoublant immédiatement au contact de l'eau. On peut l'obtenir très-facilement en faisant bouillir quelques instants de l'acide chlorhydrique concentré avec de l'aniline trichlorée et filtrant ensuite la liqueur sur de l'amiante : par le refroidissement, on voit cristalliser un sel blanc qui n'est autre chose que ce chlorhydrate. En décantant l'acide qui le baigne et en le faisant bouillir de nouveau avec de l'aniline trichlorée, on obtient une nouvelle dose de cristaux. Ces derniers, recueillis et égouttés, sont desséchés sous une cloche à côté de fragments de chaux vive. Ils donnent alors à l'analyse des chiffres qui correspondent parfaitement à la formule indiquée. Chauffés avec de l'eau additionnée d'un volume déterminé de liqueur alcaline titrée, ils abandonnent à celle-ci une quantité d'acide qui correspond également à la même formule. Ce sel se détruit immédiatement par l'action de la chaleur.

On l'obtient encore lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à une solution d'aniline trichlorée dans l'alcool fort : il se dépose en quelques jours sous forme de petites sphères rayonnées et assez volumineuses, dont l'apparence est très-différente de celle des cristaux d'aniline libre, ces derniers se déposent simultanément et peuvent très-bien être séparés mécaniquement du chlorhydrate.

Le *sulfate d'aniline trichlorée* est plus difficile à isoler que le chlorhydrate. Son existence me paraît cependant ne pas devoir être mise

en doute. Si en effet on met de l'aniline trichlorée en contact avec de l'acide sulfurique concentré, les cristaux ne tardent pas à se modifier profondément et à devenir opaques, à présenter en un mot une apparence toute différente : une combinaison sulfurique s'est formée. A chaud, l'acide dissout abondamment le sel ainsi produit et le laisse cristalliser par le refroidissement, sous forme de lamelles incolores qui peuvent être assez abondantes pour que la dissolution se prenne en masse. Je n'ai pu isoler cette combinaison dans un état de pureté suffisante pour la soumettre à l'analyse : elle renferme toujours un excès d'acide qu'on ne peut lui enlever. L'eau, en effet, la détruit et la dédouble en acide sulfurique et en aniline trichlorée : dès que les cristaux sont mis au contact de ce liquide, ils deviennent blancs et opaques au lieu de transparents qu'ils étaient d'abord. Si on lave à l'alcool, on n'arrive pas à un meilleur résultat. Les faits précédents me paraissent démontrer, malgré l'absence d'analyse, l'existence du sulfate d'aniline trichlorée.

Le *nitrate d'aniline trichlorée* se forme abondamment dans des conditions analogues. Quand on met en contact de l'acide nitrique et de l'aniline trichlorée, cette dernière devient très-rapidement opaque en donnant du nitrate : si l'on élève légèrement la température du liquide, le sel se dissout en quantité notable. Il se dépose par le refroidissement de la liqueur qui se prend en masse lorsqu'elle est saturée. Ce nitrate constitue des lamelles minces, brillantes et transparentes, très-solubles dans l'acide nitrique tiède. Le même réactif l'attaque énergiquement à une température plus élevée en produisant une oxydation qui a été étudiée par M. Hofmann. L'alcool dissout très-abondamment le corps en question sans l'altérer sensiblement. L'eau, au contraire, le détruit aussitôt.

Le *chloroplatinate d'aniline trichlorée* est un précipité cristallin qui se forme par l'agitation quand on ajoute du bichlorure de platine à une solution tiède et saturée d'aniline trichlorée dans l'acide chlorhydrique concentré. Comme la solution de chlorhydrate est elle-même peu chargée, le composé platinique n'est pas très-abondant. Il est fort soluble dans l'alcool.

Le *chlorure double d'aniline trichlorée et d'étain* (*protosel*) se produit dans la préparation de l'aniline trichlorée et constitue des lamelles cristallines qui se déposent par le refroidissement de la li-

queur. C'est un sel très-instable que l'on détruit en étendant d'eau la solution dans laquelle il s'est formé.

En résumé l'aniline trichlorée, contrairement à ce qui a été dit jusqu'ici, est susceptible de former des sels avec les acides minéraux. Mais il y a mieux : on verra plus loin que l'aniline quadrichlorée et l'aniline quintichlorée elle-même ne sont pas absolument dépourvues de propriétés alcalines. Il est donc établi que la substitution du chlore à l'hydrogène dans les alcalis organiques n'annihile pas, et même n'affaiblit pas aussi rapidement qu'on l'avait cru, la basicité de ces alcalis.

D'ailleurs, bien loin d'amoindrir la valeur des considérations qu'on a tirées de l'étude des trois premières anilines chlorées, relativement à la sériation des propriétés dans les substances organiques chloro-substituées, ce que je viens d'établir rend au contraire plus régulière et plus marquée encore la décroissance des propriétés alcalines dans la série des corps chlorés qui nous occupent. C'est du reste ce qui ressortira clairement de l'étude des anilines quadrichlorée et quintichlorée dont il va être question tout à l'heure.

II. *Aniline trichloree nitrée.*

Ce composé se prépare au moyen de la benzine trichlorée binitrée, en suivant la méthode que nous avons indiquée. On obtient un sel double d'étain et d'aniline trichlorée nitrée : on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, on neutralise la liqueur par de la potasse, puis on l'agite avec de l'éther qui dissout l'aniline mise en liberté. Par évaporation de la solution éthérée, le composé organique cristallise. On le purifie en le dissolvant dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par le refroidissement.

Il m'a donné à l'analyse le chiffres suivants :

	$C^{12}H^{3}Cl^{3}(AzO^{4})Az$	I	II	III
C	29.81	29.46	»	»
H	1.24	1.55	»	»
Cl	44.10	»	43.97	»
Az	11.60	»	»	11.77
O	13.25	»	»	»
	100.00			

Cette aniline nitrochlorée donne dans l'eau des aiguilles prismatiques longues et solides. Elle est presque inodore. Lorsqu'elle est pure, elle est à peu près incolore, mais en s'altérant à l'air, elle brunit rapidement.

Elle fond à 108 degrés, et se solidifie à une température à peine inférieure quand le liquide provenant de sa fusion est en contact avec un reste de cristaux. Vers 320 degrés elle distille, mais en s'altérant beaucoup, et en donnant des produits très-fortement colorés.

Elle est à peine soluble dans l'eau froide et plus soluble dans l'eau chaude. L'alcool la dissout en grande quantité. Il en est de même de l'éther et de l'eau acidulée.

L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant très-faiblement en rose. Si l'on verse une couche d'acide azotique à la surface de la solution, la couche de contact des deux liquides prend une teinte verte. Par l'agitation, le tout se colore d'une nuance violette magnifique et persistante. En ajoutant de l'eau, on obtient une liqueur jaune.

L'hypochlorite de chaux ne donne aucune coloration avec une solution d'aniline trichlorée nitrée. Le même réactif colore en vert la dissolution du chlorhydrate de cet alcali, mais la teinte verte n'est qu'éphémère, et la liqueur se décolore aussitôt avec formation d'un précipité blanc.

L'acide chromique l'oxyde et la transforme en une substance rougeâtre.

L'aniline trichlorée nitrée se combine aux acides minéraux avec la plus grande facilité, et forme avec eux des sels très-bien cristallisés et relativement stables. C'est là, à ce qu'il me semble, un fait intéressant. J'y reviendrai tout à l'heure.

Le *chlorhydrate d'aniline trichlorée nitrée* s'obtient avec la plus grande facilité en dissolvant à chaud l'aniline trichlorée nitrée dans de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Le sel formé ainsi est extrêmement soluble dans l'eau. Il cristallise par l'évaporation à froid de sa solution, en plaçant celle-ci sous une cloche à côté de fragments de chaux vive. Il constitue des lames rectangulaires très-belles et très-développées. La chaleur le détruit immédiatement en mettant l'acide chlorhydrique en liberté. L'eau pure et froide produit le même dédoublement.

Le *sulfate d'aniline trichlorée nitrée* se prépare en suivant un procédé analogue. L'acide sulfurique étendu et chaud, étant additionné d'aniline trichlorée nitrée, la dissout aussitôt: par le refroidissement la liqueur se prend en une masse radiée d'aiguilles incolores, soyeuses et très-longues. Ce sel se détruit au contact de l'eau pure, on ne peut le faire cristalliser que dans une eau très-acide.

Le *nitrate d'aniline trichlorée nitrée* forme des prismes assez nets qui paraissent appartenir au système irrégulier. Ce sel s'obtient comme les précédents par simple dissolution. Il est légèrement coloré en rouge. L'eau froide le décompose. Il en est de même de la chaleur qui le transforme en une masse brune.

Le *chloroplatinate d'aniline trichlorée nitrée* est un fort beau précipité cristallin qui se forme en abondance quand on agite une solution de chlorhydrate d'aniline trichlorée nitrée additionnée de bichlorure de platine. L'alcool dissout très-facilement ce composé.

L'existence de combinaisons salines aussi bien définies établit d'une manière certaine l'alcalinité de l'aniline trichlorée nitrée. Cette alcalinité est même plus énergique que celle de l'aniline trichlorée. Ce fait est contraire aux idées généralement répandues sur ce point : on a cru jusqu'ici que la substitution d'une molécule nitreuse à un équivalent d'hydrogène dans un composé organique doué de propriétés basiques, diminue l'énergie de ces propriétés. Ce que je viens de dire tend au contraire à démontrer que cette opinion ne doit pas être admise d'une manière absolue. Il y a plus, ce fait n'est pas isolé : j'ai montré plus haut que les anilines monochlorées nitrées sont des alcalis presque aussi énergiques que les anilines monochlorées, et que les anilines bichlorées nitrées sont également des alcalis aussi énergiques que l'aniline bichlorée. Il me semble donc prouvé que la substitution d'une molécule nitreuse ne diminue pas la puissance alcaline des corps organiques, tout au moins dans la série qui m'occupe en ce moment.

IV.

ANILINE QUADRICHLORÉE.

La benzine quadrichlorée A ne donnant, par substitution de la vapeur nitreuse à l'hydrogène, qu'un seul dérivé nitré,

la benzine quadrichlorée nitrée, $C^{12}HCl^{4}(AzO^{4})$,

ne fournit qu'une seule aniline,

l'aniline quadrichlorée, $C^{12}H^{3}Cl^{4}Az$.

L'aniline quadrichlorée se prépare au moyen de la méthode indiquée, sans qu'il soit besoin de précautions spéciales. Par la réduction de la benzine quadrichlorée nitrée, il paraît se former dans la liqueur très-acide une combinaison cristallisée qui ne serait autre chose qu'un sel double d'étain et d'aniline quintichlorée. Dans tous les cas, cette combinaison, si tant est qu'elle se forme, n'a qu'une existence éphémère et se détruit aussitôt. L'aniline quadrichlorée se sépare sous forme d'une matière huileuse qui ne tarde pas à cristalliser par le refroidissement. On la sépare de la liqueur acide, on la lave à l'eau, on la sèche, puis enfin on la purifie par des cristallisations dans le sulfure de carbone bouillant.

Ainsi préparée, elle m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

	$C^{12}H^{3}Cl^{4}Az$	I	II	III
C	31.17	30.82	»	»
H	1.30	1 85	»	»
Cl	61.47	»	61.30	»
Az	6.06	»	»	6.20
	100.00			

L'aniline quadrichlorée cristallise en longues aiguilles brillantes, par le refroidissement de sa solution sulfocarbonique saturée à chaud. Par évaporation spontanée de la même solution, on obtient des lames prismatiques très-longues et très-flexibles, mais trop minces pour qu'il soit possible de les déterminer.

L'aniline quadrichlorée est incolore quand elle est pure : dans cet état la lumière ne la colore pas. Elle possède une odeur peu

marquée à froid, mais qui se développe avec énergie à une température élevée.

Elle fond à 110 degrés et se solidifie à une température à peine inférieure quand elle est en contact avec des cristaux. Elle bout à 301 degrés en s'altérant un peu.

Elle est insoluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le sulfure de carbone la dissout abondamment, surtout à chaud.

L'acide sulfurique concentré et froid la dissout en donnant une solution légèrement rosée. Si l'on ajoute au liquide de l'acide nitrique, il prend une teinte verte très-marquée et persistante. L'eau détruit cette coloration, et produit une solution d'un rose sale.

L'hypochlorite de chaux est sans action sur l'aniline quadri chlorée en solution alcoolique.

L'acide chromique n'agit pas sur ce corps en présence de l'eau.

Bien que je n'aie pas encore réussi jusqu'à présent à obtenir des sels d'aniline quadrichlorée dans un état de pureté suffisante pour les soumettre à l'analyse, il me paraît certain que cette aniline peut se combiner aux acides minéraux énergiques.

Le *chlorhydrate d'aniline quadrichlorée* se produit dans les mêmes conditions que le chlorhydrate d'aniline trichlorée, c'est-à-dire quand on fait bouillir pendant quelques instants de l'aniline quadrichlorée dans de l'acide chlorhydrique concentré.

Au contact de l'acide chaud, les cristaux d'aniline changent d'apparence, deviennent opaques et montrent ainsi que la combinaison s'est effectuée : par l'ébullition, la matière solide se dissout en partie. Si l'on décante le liquide acide, il dépose par le refroidissement des cristaux aiguillés très-fins qui forment une masse neigeuse dans l'intérieur de l'acide. Ce composé se détruit avec une facilité extrême.

Le *sulfate d'aniline quadrichlorée* est un magnifique composé qui constitue de longues lames rhomboïdales. Pour l'obtenir, on verse de l'acide sulfurique concentré sur de l'aniline quadrichlorée : la combinaison s'effectuant même à froid, les cristaux deviennent immédiatement opaques. En chauffant un peu la masse, le composé organique se dissout facilement. Si alors on laisse refroidir lentement la liqueur, celle-ci laisse bientôt déposer de fort beaux

cristaux qui ne sont autre chose que le sulfate. Au contact de l'eau froide ces cristaux se décomposent presque instantanément : ils deviennent opaques et se dédoublent en aniline quadrichlorée et en acide sulfurique.

Le *nitrate d'aniline quadrichlorée* prend naissance dans des conditions analogues. Si l'on chauffe de l'aniline quadrichlorée avec de l'acide nitrique, elle se dissout en partie, et par le refroidissement la liqueur dépose des aiguilles cristallines qui me paraissent être le sel en question. Il faut avoir soin de ne pas élever trop la température du mélange, sans quoi l'acide nitrique attaque le produit organique, le détruit et le transforme en des produits jaunes qui sont probablement des dérivés du phénol.

Le *chloroplatinate d'aniline quadrichlorée* est un précipité cristallin qui prend naissance par le refroidissement et par l'agitation, quand on ajoute du bichlorure de platine à une solution chaude de chlorhydrate d'aniline quadrichlorée dans l'acide chlorhydrique concentré. Ce précipité est toujours peu abondant, le chlorhydrate l'étant lui-même très-peu.

Il résulte de là que l'aniline quadrichlorée possède des propriétés alcalines encore assez sensibles, moindres cependant que celles de l'aniline trichlorée.

V

ANILINE QUINTICHLORÉE.

La benzine quintichlorée A ne donnant, par substitution de la vapeur nitreuse à l'hydrogène, qu'un seul dérivé nitré,

la benzine quintichlorée nitrée, $C^{12}Cl^{5}(AzO^{4})$,

ne fournit qu'une seule aniline,

l'aniline quintichlorée, $C^{12}H^{2}Cl^{5}Az$.

La réduction de la benzine quintichlorée nitrée par l'étain et l'acide chlorhydrique, et sa transformation en aniline quintichlorée, ne donne pas lieu à une réaction aussi énergique ni aussi rapide que celles que nous avons signalées jusqu'ici. Cela tient probablement à l'insolubilité relative de l'aniline quintichlorée dans l'acide chlorhydrique et à l'extrême faiblesse de ses propriétés basiques.

Pour obtenir l'aniline quintichlorée, on peut néanmoins suivre exactement la méthode que nous avons décrite et qui nous a servi constamment; seulement l'action est lente et le mélange doit être maintenu pendant assez longtemps à une température élevée, pour que la transformation soit complète. On arrive un peu plus rapidement au but en additionnant la masse d'une certaine proportion d'alcool qui dissout en partie l'aniline formée et met à nu la surface du corps à réduire. Quand la réaction est terminée, on verse dans l'eau ses produits : le chlorure d'étain reste en solution acide, tandis que l'aniline quintichlorée se précipite. On la recueille sur un filtre, on la lave à l'eau et on la sèche. Pour la purifier, on la dissout dans le sulfure de carbone bouillant, on filtre la solution et on laisse refroidir : l'aniline quintichlorée se dépose en aiguilles cristallines. Après deux ou trois cristallisations, on l'obtient tout à fait pure.

Elle m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

	$C^{12}H^{2}Cl^{5}Az$	I	II	III
C	27.12	26.40	»	»
H	0.75	1.16	»	»
Cl	66.86	»	66.72	»
Az	5 27	»	»	5.34
	100.00			

Ces chiffres correspondent à la formule $C^{12}H^{2}Cl^{5}Az$. L'aniline quintichlorée présente, en effet une composition remarquable : elle peut être regardée comme de l'ammoniaque dans laquelle un équivalent d'hydrogène a été remplacé par le *chlorure de carbone* $C^{12}Cl^{5}$, par le *phényle perchloré*. C'est, à ma connaissance, le premier exemple d'un corps de ce genre.

Cristallisée par le refroidissement de sa solution sulfocarbonique, elle constitue des aiguilles fines et brillantes. Cristallisée par évaporation lente de la même solution, elle forme des prismes assez volumineux et très-bien déterminés qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique.

L'aniline quintichlorée a une odeur peu marquée. Elle est incolore lorsqu'elle est pure, mais se colore rapidement en jaune vif par l'action des rayons lumineux. Cette coloration est assez prompte pour

qu'après quelques heures d'exposition à la lumière dans un flacon, on observe une différence de teinte entre le côté du flacon qui était tourné vers le jour et le côté opposé.

Elle fond à 219 degrés et bout à 334 degrés environ en se décomposant fortement et en prenant une coloration brune très-marquée.

Elle est insoluble dans l'eau, et très-peu soluble dans l'alcool. Le sulfure de carbone la dissout plus abondamment à chaud qu'à froid.

Elle présente avec l'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés des réactions très-nettes et assez caractéristiques. Traitée par l'acide sulfurique concentré, elle s'y dissout un peu, mais sans se colorer notablement ; si à la surface du mélange on verse une goutte d'acide nitrique, et si on agite la liqueur, celle-ci se colore en rose vif; vient-on à augmenter, même très-peu, la proportion d'acide nitrique, la teinte rose disparaît pour faire place à une coloration verte très-belle et très-intense qui ne dure que peu de temps et passe promptement au jaune. Toutes ces colorations sont détruites dès qu'on ajoute de l'eau.

L'acide chromique aqueux n'agit pas sur elle.

L'aniline quintichlorée ne paraît pas absolument dépourvue de la propriété de se combiner aux acides.

Chauffée avec l'acide chlorhydrique concentré, elle se dissout légèrement dans celui-ci, qui dépose dès lors en se refroidissant quelques paillettes cristallines, lesquelles, à la vérité, pourraient bien n'être autre chose que l'aniline elle-même, et non pas le *chlorhydrate d'aniline quintichlorée.*

Elle est beaucoup plus soluble dans l'acide sulfurique chaud : au contact de cet acide ses cristaux se modifient profondément, perdent leur transparence et se dissolvent. Par le refroidissement, il se dépose en abondance des paillettes cristallines et nacrées qui présentent tous les caractères d'un *sulfate d'aniline quintichlorée*, et qui se détruisent au contact de l'eau en régénérant de l'aniline quintichlorée. La formation de ce composé salin peut se faire en assez grande quantité, pour que la solution se prenne en masse au moment de la cristallisation.

L'acide nitrique ne m'a fourni aucun indice de combinaison et de formation de *nitrate d'aniline quintichlorée.*

J'ai essayé avec un égal insuccès de préparer le ***chloroplatinate d'aniline quintichlorée.***

Toutefois les indices de combinaison avec l'acide sulfurique sont trop nets pour qu'il ne soit pas permis de croire que cette ammoniaque composée à radical de chlorure de carbone possède la propriété de former des sels. Dans tous les cas cette propriété y serait encore moins développée que dans aucun des composés précédents. Ce fait me paraît avoir un certain intérêt, tant au point de vue de la sériation des propriétés des corps chloro-substitués, ainsi que je l'ai fait remarquer plus haut, qu'à celui plus général de la substitution elle-même.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Points de fusion. — Les températures de fusion des anilines chlorées et nitrochlorées se trouvent réunies dans le tableau suivant :

L'aniline monochlorée (α).	fond à	64°
L'aniline monochlorée (β).	est liquide	......
L'aniline monochlorée nitrée (α). . .	fond à	87
L'aniline monochlorée nitrée (β). . .	—	89
L'aniline bichlorée.	—	50,5
L'aniline bichlorée nitrée (α).	—	78
L'aniline bichlorée nitrée (β).	—	90
L'aniline trichlorée	—	97
L'aniline trichlorée nitrée.	—	108
L'aniline quadrichlorée.	—	110
L'aniline quintichlorée.	—	224

En commençant ces recherches, j'avais pensé qu'il me serait possible d'effectuer entre ces températures des rapprochements propres à mettre en lumière le mode de variation des points de fusion des anilines chlorées, à mesure que la substitution est poussée plus loin. Les termes analogues dans cette série sont trop peu nombreux pour que l'on puisse arriver à des relations nettes. D'autant plus que, comme je l'ai observé ailleurs pour les benzines chlorées nitrées, les faits se compliquent ici d'isoméries multiples sur la nature et

l'origine desquelles on est loin d'être fixé ; de telle sorte qu'on ne sait quels sont les isomères qui peuvent être considérés comme comparables.

Points d'ébullition. La comparaison des températures d'ébullition conduit à des résultats qui sont au contraire fort nets.

Tout d'abord on remarque que ces températures vont en s'élevant à mesure que l'on passe d'un composé à un autre de substitution plus avancée (1) :

			Différences.
L'aniline.	bout à	185°	
L'aniline monochlorée (β).	—	219	34°
L'aniline bichlorée.	—	246	27
L'aniline trichlorée.	—	275	29
L'aniline quadrichlorée.	—	301	26
L'aniline quintichlorée.	—	334	33

Pour les trois termes moyens de la série, cette élévation est sensiblement régulière : elle est de 27 degrés environ. Pour les deux termes extrêmes, il n'en est pas de même : les différences, 33 et 34 degrés, sont notablement éloignées des précédentes : de plus elles sont à peu près égales entre elles.

C'est là un exemple de plus à ajouter à ceux que j'ai cités dans un mémoire précédent et qui démontrent qu'il y a une différence entre l'action qu'exercent sur la molécule les première et dernière substitutions et celle qu'exercent les substitutions intermédiaires. Le contraste n'est pas aussi marqué ici que pour les benzines chlorées et les toluènes chlorés, par exemple, toutefois il me paraît très-sensible encore.

J'ajoute que cette observation tire un intérêt tout particulier de la nature des corps qui la fournissent, puisque jusqu'ici je n'avais constaté les faits de ce genre que sur des carbures d'hydrogène.

---

(1) Je prends pour l'aniline monochlorée, l'isomère (β). Ce corps donne des résultats beaucoup plus nets et réguliers que l'isomère (α) : on est donc en droit de penser que le choix qui en a été fait n'est pas absolument arbitraire.

CONCLUSIONS.

Dans le présent mémoire, j'ai indiqué comment, à l'aide d'une méthode générale très-simple et facilement applicable, on peut au moyen des benzines nitrochlorées et binitrochlorées de la série A préparer les anilines chlorées et nitrochlorées suivantes :

L'aniline monochlorée (α). . . . . . $C^{12}H^6ClAz$,
l'aniline monochlorée (β). . . . . . $C^{12}H^6ClAz$,
l'aniline monochlorée nitrée (α). . . $C^{12}H^5(AzO^4)ClAz$,
l'aniline monochlorée nitrée (β). . . $C^{12}H^5(AzO^4)ClAz$,
l'aniline bichlorée. . . . . $C^{12}H^5Cl^2Az$,
l'aniline bichlorée nitrée (α). . . . $C^{12}H^4(AzO^4)Cl^2Az$,
l'aniline bichlorée nitrée (β). . . . $C^{12}H^4(AzO^4)Cl^2Az$,
l'aniline trichlorée. . . . . $C^{12}H^4Cl^3Az$,
l'aniline trichlorée nitrée. . . . . $C^{12}H^3(AzO^4)Cl^3A^2$,
l'aniline quadrichlorée. . . . . . . $C^{12}H^3Cl^4Az$,
l'aniline quintichlorée. . . . . . . $C^{12}H^2Cl^5Az$.

A l'exception de celles qui avaient fait l'objet des recherches que j'ai citées en commençant, les anilines chlorées étaient à peine connues, quelques-unes même n'avaient jamais été préparées. Quant aux anilines chlorées nitrées, elles sont toutes décrites ici pour la première fois.

J'ai étudié un certain nombre de sels que forment les anilines précédentes avec les acides minéraux énergiques.

J'ai fait voir non seulement que l'aniline trichlorée n'est pas dépourvue, comme on l'avait dit, de la propriété de s'unir aux acides, mais encore que cette propriété se retrouve, quoique à un degré moindre, dans l'aniline quadrichlorée et même, jusqu'à un certain point, dans l'aniline quintichlorée. Ainsi se trouve établie plus exactement la décroissance des propriétés alcalines de l'aniline à mesure qu'on y remplace de l'hydrogène par du chlore.

Un autre fait intéressant ressort de mes recherches : la substitution

de la molécule (AzO^4) à l'hydrogène dans les anilines chlorées, ne diminue pas sensiblement, et même parfois augmente (aniline trichlorée) l'énergie de leurs propriétés alcalines.

Enfin, j'ai montré par des rapprochements entre les températures d'ébullition des anilines chlorées, que ces températures varient suivant une loi analogue à celle que j'ai établie précédemment en étudiant les benzines chlorées.

Vu : bon à imprimer,
Le directeur de l'École,
BUSSY.

Permis d'imprimer,
Le Vice-recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.



Paris. — Imprimerie de Cusset et Cᵉ, 26, rue Racine.